

RO/KR 13.05.2004



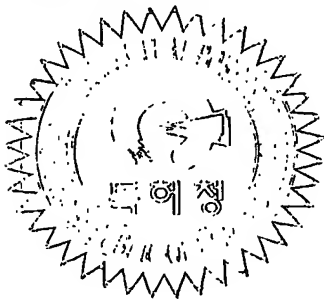
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0053585
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 08월 02일
Date of Application AUG 02, 2003

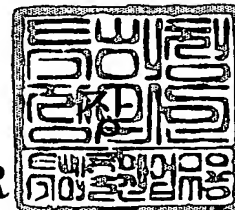
출원 인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 05 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【제출일자】 | 2003.08.02 |
| 【발명의 명칭】 | 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 영화비닐 수지 조성물 |
| 【발명의 영문명칭】 | Acryl-silicones Complex Impact-Modifier and Method for Preparing the Same, and Vinyl Chloride Resin Composition Having the Same |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 주식회사 엘지화학 |
| 【출원인코드】 | 1-2001-013456-3 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 조인제 |
| 【대리인코드】 | 9-1999-000606-6 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2002-060700-2 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 이광진 |
| 【성명의 영문표기】 | LEE,Kwang Jin |
| 【주민등록번호】 | 730823-1109617 |
| 【우편번호】 | 608-093 |
| 【주소】 | 부산광역시 남구 용호3동 동진주택 102호 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 안정현 |
| 【성명의 영문표기】 | AHN, Jeong Heon |
| 【주민등록번호】 | 671213-2057016 |
| 【우편번호】 | 540-758 |
| 【주소】 | 전라남도 순천시 석현동 향림현대아파트 103-1001 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 이혜경 |
| 【성명의 영문표기】 | LEE,Hye Kyong |

【주민등록번호】 771006-2519923
【우편번호】 565-900
【주소】 전라북도 완주군 봉동읍 834-1 진성A 301호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
조인제 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 27 면 27,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 20 항 749,000 원
【합계】 805,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 염화비닐 수지 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제는 a) 비닐계 단량체와 친수성 단량체를 유화 공중합하여 얻는 시이드 0.01 내지 10 중량부; b) 상기 시이드를 둘러싸며, 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트계 고분자를 함유하는 아크릴계 고무성 코어의 내부와 표면에 폴리디메틸실록산 고무상이 국부적으로 분산된 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 60 내지 94 중량부; 및 c) 상기 고무성 코어를 둘러싸며, 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트계 고분자를 함유하는 셀 6 내지 40 중량부를 포함하여 이루어지며, 이를 함유하는 열가소성 수지, 특히 염화비닐계 수지에 첨가되어 탁월한 내충격성과 내후성, 고광택성을 부여하는 효과가 있다.

【색인어】

충격보강제, 염화비닐 수지, 내충격성, 내후성, 분무건조, 폴리디메틸실록산, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트

【명세서】

【발명의 명칭】

아크릴-실리콘계 복합 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 염화비닐 수지 조성물
 {Acryl-silicones Complex Impact-Modifier and Method for Preparing the Same, and Vinyl
 Chloride Resin Composition Having the Same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 염화비닐 수지조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 내충격성, 내후성 및 고광택 특성이 우수한 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 염화비닐 수지조성물에 관한 것이다.
- <2> 염화비닐 수지의 내충격성을 향상시키기 위하여 사용되는 충격보강제는 메틸 메타크릴레이트 부타디엔 스티렌(MBS)계 수지, 염화 에틸렌(CPE)계 수지, 아크릴계 수지 등이 있는데, 여기서 열가소성 수지의 내충격강도 향상을 위하여 유리전이온도(Tg)가 최대한 낮은 고무성 고분자를 사용할 필요가 있다.
- <3> 이들 중 부타디엔 스티렌(MBS)계 수지에서 폴리부타디엔계 고무의 유리전이 온도(Tg)는 약 -80℃로서, 아크릴계 충격보강제의 고무 성분인 폴리 부틸아크릴레이트의 유리전이 온도(Tg)인 약 -50℃ 보다 낮기 때문에 내충격성면에서는 우수한 장점이 있었다.

- <4> 그러나 폴리부타디엔계 고무는 불포화 이중결합이 존재하기 때문에 열적으로 불안정한 문제점이 있으며, 따라서 불포화 이중결합이 없는 아크릴계 수지가 내후성이 우수하여 일광 노출 시간이 많은 옥외용 플라스틱 제품의 충격보강제로 널리 사용되고 있었다.
- <5> 즉, 창틀과 같이 내충격성과 내후성이 동시에 요구되는 제품에는 알킬 아크릴레이트로 구성된 고무성 코어에 염화비닐 수지와 상용성이 우수한 메타크릴계 고분자를 그래프트시킨 코어-셀 구조의 고분자가 주로 사용되었다. 그러나 상기 고분자는 유리전이 온도가 부타디엔계 고무보다 높기 때문에 내충격성 개량 효과가 불충분한 문제점이 있었다.
- <6> 한편 유기 실록산 고분자(polyorganosiloxane), 일명 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane) 고분자의 유리전이온도(Tg)는 약 -120°C 전후이므로 내충격성 개량에 매우 유효한 고분자이며, 따라서 실리콘 성분을 함유하는 아크릴-실리콘계 복합 고무 그래프트 공중합체 입자를 이용하면 내후성이 우수할 뿐만 아니라 월등한 내충격성 향상을 기대할 수 있었다.
- <7> 코어-셀 구조를 가지는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제의 물성을 결정하는 인자에는 충격보강제의 고무함량, 고무입자의 크기, 고무입자 사이의 거리, 용매에 대한 팽윤도 (swelling index), 및 가공에 의해 분산된 충격보강제 입자와 매트릭스(matrix)간의 결합정도 등이 있다. 특히 충격보강제와 매트릭스(matrix)의 결합은 충격보강제 코어 고무에 대한 셀의 그래프트 효율에 의해 결정된다.
- <8> 염화비닐 수지의 내충격성 향상을 위한 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제는 통상적으로 유화중합 방법으로 제조되는데, 여기에는 다음과 같은 방법들이 있었다.

- <9> 첫 번째 방법은 미국특허 제5,132,359호에와 같이, 먼저 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane) 고무 시이드(seed)를 중합하고, 고무성 코어성분으로 부틸 아크릴레이트 단량체를 투입하여 고무입자를 성장시킨 후, 마지막으로 셀 성분 단량체를 투입하여 코어 표면을 감싸 코어-셀 구조를 완성하는 방법이다.
- <10> 두 번째 방법은 미국특허 제6,153,694호와 같이, 100nm이하의 폴리디메틸실록산 고무 라텍스와 폴리부틸아크릴레이트 라텍스를 각각 별도로 중합하고, 응집과정(agglomeration)을 통해 원하는 크기의 입자로 성장시킨 후, 마지막으로 캡슐화 셀을 형성시킴으로써 최종적으로 코어-셀 구조를 형성시키는 미세응집(microagglomeration) 방법이다.
- <11> 셀 중합은 통상적으로 염화비닐 수지와 상용성이 우수한 메틸 메타크릴레이트 단량체를 코어 표면에 그라프트 중합하거나, 또는 여기에 두 가지 이상의 작용기를 갖는 단량체 소량을 첨가하여 그라프트 중합함으로써 제조된다. 특히 메틸 메타크릴레이트는 매트릭스와의 상용성이 우수할 뿐만 아니라, 비교적 높은 유리전이온도를 가지고 있어서 라텍스의 응집 특성을 향상시키는 역할을 한다.
- <12> 매트릭스(matrix) 내부에서 충격보강제의 분산성을 높이기 위해서 셀(shell) 중합 시 아크릴로니트릴 단량체를 소량 첨가하기도 한다.
- <13> 그러나, 상기 방법에 의하더라도 내 충격성 향상 효과 및 고 광택 특성이 크지 못하고, 유기 실록산 고분자 중합시간이 길다는 단점이 있다. 따라서 상기 문제점들을 극복하고 내 충격성, 내후성 및 고광택 특성이 동시에 뛰어난 염화비닐 수지가 계속하여 요구되고 있는 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <14> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 내후성이 탁월하고 고온, 저온 안정성이 우수하고 적은 함량의 유기 실록산 고분자(polyorganosiloxane)로 내충격성 및 내후성, 광택성이 우수한 충격보강제, 이의 제조방법 및 이를 함유한 염화비닐 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <15> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성】

- <16> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제에 있어서,
- <17> 비닐계 단량체와 친수성 단량체의 공중합체로 이루어진 시이드(seed) 0.01 내지 10중량부; 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 60 내지 94중량부; 및 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 셀 6 내지 40중량부;를 포함하여 이루어지는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제를 제공한다.
- <18> 상기 시이드는 비닐계 단량체 65 내지 99.0 중량부; 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부;를 포함하여 이루어진다.
- <19> 상기 비닐계 단량체는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 및 3,4-디클로로 스티렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- <20> 상기 친수성 단량체는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 히드록실 메틸 메타크릴레이트, 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

- <21> 상기 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어는 아크릴계 고무성 코어 55 내지 97.5 중량부; 및 실리콘계 고무성 코어 2.5 내지 45 중량부;를 포함하여 이루어진다.
- <22> 상기 아크릴계 고무성 코어는 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 97.0 내지 99.9 중량부; 및 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부;를 포함하여 이루어진다.
- <23> 상기 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.
- <24> 상기 실리콘계 고무성 코어는 3 내지 7원 환을 함유하는 환상 유기 실록산 90 내지 99.65 중량부; 1개 내지 4개의 알콕시 관능기를 함유하는 유기 실란계 가교제 0.1 내지 5 중량부; 및 1 내지 3개의 알콕시 관능기와 라디칼 중합이 용이한 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 메르캅탄과 0개 내지 2개의 알킬기를 가지는 유기 실란계 그래프트 결합제 0.25 내지 5 중량부;를 포함하여 이루어진다.
- <25> 상기 환상 유기 실록산은 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로헵타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 및 옥타페닐시클로테트라실록산으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- <26> 상기 유기 실란계 가교제는 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라노르말프로폭시실란, 및 테트라부톡시실란으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

- <27> 상기 가교제 단량체는 디비닐 벤젠, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- <28> 상기 알킬 메타크릴레이트는 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트일 수 있다.
- <29> 상기 셀은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 보조 단량체를 셀의 단량체 합 100 중량부 기준으로 0.1 내지 20 중량부를 추가로 포함할 수 있다.
- <30> 상기 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어의 유리전이 온도는 $-120^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 이다.
- <31> 상기 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어는 연속상인 아크릴계 고무성 코어의 내부와 표면에 불연속 유기 실리콘계 고무상이 국부적으로 분산된 모폴로지(morphology)를 갖는다.
- <32> 또한, 본 발명은
- <33> a) 비닐계 단량체 65 내지 99.0 중량부; 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부;로 이루어지는 시이드 0.01 내지 10 중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)를 함유하는 유화액을 유화중합으로 가교반응시켜 시이드 라텍스를 제조하는 단계;
- <34> b) 상기 시이드 라텍스에 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 97.0 내지 99.9 중량부; 및 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부;로 이루어지는 아크릴계 고무성 코어 55

내지 97.5 중량부(아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 중량 기준)를 포함하는 유화액을 가하고 유화중합하여 아크릴계 고무성 코어 라텍스를 제조하고;

- <35> 상기 아크릴계 고무성 코어 라텍스에 3 내지 7원 환을 함유하는 환상 유기 실록산 90 내지 99.65 중량부; 1개 내지 4개의 알콕시 관능기를 함유하는 유기 실란계 가교제 0.1 내지 5 중량부; 및 1 내지 3개의 알콕시 관능기와 라디칼 중합이 용이한 알킬 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트, 메르캅탄과 0개 내지 2개의 알킬기를 가지는 유기 실란계 그래프트 결합제 0.25 내지 5 중량부;로 이루어지는 실리콘계 고무성 코어 전구체를 제조하고; 그리고
- <36> 상기 실리콘계 고무성 코어 전구체 2.5 내지 45 중량부(아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 중량 기준)를 팽윤시키고, 반응온도 60 내지 100℃에서 산 촉매 하에 축합반응하여 아크릴-실리콘계 고무성 코어 라텍스를 제조하는 단계; 및
- <37> c) 상기 아크릴-실리콘계 고무성 코어 라텍스 60 내지 94 중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)에 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트 6 내지 40 중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)를 포함하는 유화액을 가하고, 유화 그래프트 중합하여 고무성 코어의 외부에 경성 셀을 형성시켜 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 라텍스를 제조하는 단계;
- <38> 를 포함하여 이루어지는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 제조방법을 제공한다.
- <39> 상기 c)단계에서 얻은 충격보강제 라텍스를 0 내지 100 ℃의 온도에서 전해질, 유기산, 또는 무기산으로 응집시킨 후, 여과, 및 건조하여 충격보강제 분말을 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <40> 또는 상기 c)단계에서 얻은 충격보강제 라텍스에 소듐 알킬 설페이트(Sodium alkyl sulphate) 용액을 투입하고 분무 건조기(spray dryer)의 챔버 입구(chamber inlet) 온도 135℃

내지 225℃, 챔버 출구(chamber outlet) 온도 30℃ 내지 90℃에서, 로터리 회전속도를 5000 rpm 내지 30000rpm으로 하는 운전조건으로 흐름 보조제(flow aid)를 동시에 혼입하여 분무 건조하여 충격보강제 분말을 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.

- <41> 상기 흐름 보조제는 스테아린산 또는 금속 스테아린산 표면 코팅 된 칼슘 카보네이트, 클레이, 실리카, 티타늄 옥사이드, 및 메타크릴계 공중합체로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- <42> 또한, 본 발명은 염화비닐계 수지에 있어서, 염화비닐 수지 80 내지 99 중량부; 및 상기 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 1 내지 20 중량부를 포함하여 이루어지는 염화비닐계 수지를 제공한다.
- <43> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <44> 본 발명의 시이드는 시이드 단량체의 합 100 중량부를 기준으로
- <45> i) 비닐계 단량체 65 내지 99 중량부(시이드 단량체 중량 기준);
- <46> ii) 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부(시이드 단량체 중량 기준); 및
- <47> iii) 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부(시이드 단량체 중량 기준);
- <48> 를 함유하는 유화 액을 유화중합으로 반응시켜 시이드 라텍스를 제조한다.
- <49> 본 발명의 시이드 라텍스를 제조할 때 사용되는 비닐계 단량체는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 및 3,4-디클로로 스티렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다.
- <50> 본 발명의 시이드 라텍스를 제조할 때 사용되는 친수성 단량체는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트,

벤질 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 히드록실 메틸 메타크릴레이트, 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다.

<51> 본 발명의 시이드 라텍스를 제조할 때 사용되는 가교제 단량체는 디비닐벤젠, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다. 특히 비닐계 단량체의 가교도를 효율적으로 높이기 위해서 디비닐 벤젠을 사용하는 것이 좋다.

<52> 이하에서는 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어에 대하여 설명한다.

<53> 본 발명의 아크릴-실리콘계 복합 무성 코어는 상기에서 제조된 시이드 중합체 0.01 내지 10 중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)를 포함하는 시이드 라텍스에

<54> i) 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 97.0 내지 99.9 중량부(아크릴계 고무성 코어 단량체 중량 기준); 및

<55> ii) 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부(아크릴계 고무성 코어 단량체 중량 기준)를 포함하는 유화 액 55 내지 97.5 중량부(아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 조성물 중량 기준)를 가하고 유화중합하여 아크릴계 고무성 코어 라텍스를 제조한다.

<56> 상기 유화중합은 통상의 유화제, 또는 중합개시제가 사용될 수 있음은 물론이다.

<57> 이와 같이 제조되는 고무성 코어 라텍스의 유리전이온도(Tg)는 25 °C 이하, 바람직하게는 0 °C 이하, 더욱 바람직하게는 -40 °C 이하이다.

- <58> 상기 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다. 특히 에틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.
- <59> 상기 가교제 단량체는 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다. 특히 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.
- <60> 상기 가교제는 본 발명의 고무상 코어 층에서 사용되는 단량체 중 0.1 내지 3.0 중량부를 사용하는 것이 좋다. 가교제의 함량이 0.1 중량부 미만인 경우 가공 중에 매트릭스와 구형의 입자가 변형되기 쉽고, 3.0 중량부를 초과하여 사용하면 코어가 취성(Brittle)의 특성을 나타내어 충격보강 효과가 저하된다.
- <61> 상기 아크릴계 고무상 코어에,
- <62> i) 3 내지 7원 환을 함유하는 환상 유기 실록산 90 내지 99.65 중량부(실리콘계 고무성 코어 전구체 중량 기준)
- <63> ii) 1개 내지 4개의 알콕시(탄소 수 1개 이상) 관능기를 함유하는 유기 실란계 가교제 0.1 내지 5중량부(실리콘계 고무성 코어 전구체 중량 기준)

- <64> iii) 1내지 3개의 알콕시(탄소 수 1개 이상) 관능기와 라디칼 중합이 용이한 알킬(탄소 수 1개 이상) 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트, 메르캅탄과 0개 내지 2개의 알킬기(탄소 수 1개 이상)를 가지는 유기 실란계 그래프트 결합제 0.25 내지 5 중량부(실리콘계 고무성 코어 전구체 중량 기준);
- <65> 를 포함하는 유기 실록산 및 실란계 전구체 2.5 내지 45 중량부 부(아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 조성물 중량 기준)를 팽윤 시키고 반응온도 60 내지 100℃에서 산 촉매 하에 축합 반응하여 실시하여 아크릴계 고무 연속상 내부와 표면에 불연속상인 유기 실록산 고분자가 국부적으로 분산된 모포로지를 가지는 아크릴-실리콘계 복합 고무상 코어를 제조한다.
- <66> 이와 같은 모포로지를 가지는 복합코어는 아크릴계 고무성 코어 내부에 분산된 낮은 유리전이 온도를 가지는 폴리디메틸실록산 고무에 기인하여 충격보강제 전체의 유리전이 온도를 낮게 할 수 있기 때문에 적은 함량의 유기 실록산 고분자로 내충격성 및 내후성, 광택성을 향상시킬 수 있다.
- <67> 상기 유기 실리콘계 고분자 축합 반응온도는 일반적으로 50℃ 내지 130℃, 바람직하게는 60℃ 내지 90℃이다. 반응 산 촉매로서는 설펜산(sulfonic acid)형태를 많이 사용한다. 예를 들면 알킬 벤젠 설펜산(alkylbenzenesulfonic acid) 혹은 알킬 설펜산(alkylsulfonic acid)과 금속 알킬 벤젠 설펜네이트 혹은 금속 알킬 설펜산과 같은 유화제와 함께 사용한다. 산 촉매 역할과 유화제 역할을 동시에 하는 도데실벤젠설펜산(dodecyl benzene sulfonic acid; DBS)을 가장 일반적으로 사용한다.
- <68> 상기 3 내지 7원 환을 함유하는 환상 유기 실록산은 헥사 메틸 시클로 트리실록산, 옥타 메틸시클로테트라실록산, 데카 메틸 시클로 헵타 실록산, 도데카 메틸시클로 헥사실록산, 트리 메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 및 옥타페닐 시클로

테트라 실록산으로 이루어진 군으로부터 1종이상 선택될 수 있다. 특히 옥타메틸 시클로테트라 실록산, 데카 메틸시클로헥타실록산, 도데카메틸 시클로헥사 실록산 또는 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.

<69> 상기 1개 내지 4개의 알콕시(탄소 수 1개 이상) 관능기를 함유하는 유기 실란계 가교제는 트리메톡시 메틸실란, 트리에톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라 에톡시실란, 테트라노르말프로폭시실란, 테트라부톡시실란으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택 될 수 있다.

<70> 상기 유기 실란계 가교제는 본 발명의 실리콘계 고무상 코어 층에서 사용되는 전구체 중 0.1 내지 5.0 중량부를 사용하는 것이 좋다. 가교제의 함량이 0.1 중량부 미만인 경우 내 충 격향상 효과가 미미하고, 5.0 중량부를 초과하여 사용하면 취성(Brittle)의 특성을 나타내어 충격보강 효과가 저하된다.

<71> 상기 1 내지 3개의 알콕시(탄소 수 1개 이상) 관능기와 라디칼 중합이 용이한 알킬(탄소 수 1개 이상)아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트, 메르캅탄과 0개 내지 2개의 알킬기(탄소 수 1 개 이상)를 가지는 유기 실란계 그래프트 결합 제는 β -메타크릴올옥시에틸디메톡시메틸실란, γ -메타크릴올 옥시프로필 디메톡시메틸실란, γ -메타크릴올 옥시프로필디에톡시메틸실란, γ -메타크릴올 옥시프로필 트리메톡시실란, γ -메타크릴올 옥시프로필트리에톡시실란, γ -메타 크릴올 옥시프로필메톡시디메틸실란, γ -메타크릴올옥시프로필에톡시디메틸실란, γ -메타크릴 을 옥시프로필에톡시디에틸실란, δ -메타크릴올 옥시부틸디에톡시메틸실란으로 이루어진 군으 로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

<72> 상기 유기 실란계 그래프트 결합제는 본 발명의 실리콘계 고무상 코어 층에서 사용되는 전구체 중 0.25 내지 5.0 중량부를 사용하는 것이 좋다. 유기 실란계 그래프트 결합제의 함

량이 0.25 중량부 미만인 경우 경성 셀의 그래프트 효율이 감소하여 매트릭스 내의 분산이 저하하기 때문에 내충격성과 광택성이 감소하고, 5.0 중량부를 초과하여 사용하면 가격적 측면에서 불리하다.

<73> 산 조건 하에 유기 실록산 고분자 축합 중합 중 실록산 결합(O-Si-O)은 결합과 해리의 평형 상태에 있다. 높은 온도에서는 해리가 유리하고 낮은 온도에서는 결합 반응쪽으로 진행된다. 따라서 높은 분자량과 높은 가교밀도를 가지는 폴리디메틸실록산 고무를 얻고자 한다면 60°C 이상의 반응온도에서 중합을 실시한 후, 낮은 온도로 냉각하여 24 시간 내지 120시간 정도 유지시킨 후, 소디움히드록사이드 혹은 포타슘히드록사이드, 소디움카보네이트 수용액으로 중화시키면 된다.

<74> 이하에서는 셀의 형성에 대하여 설명한다.

<75> 본 발명의 셀은 실리콘 고무성 코어를 포함하는 아크릴-실리콘계 고무성 코어 라텍스 60 내지 94 중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)에 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 유화액 6 내지 40 중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)를 가하고 유화 그래프트 중합하여 고무성 코어의 외부에 경성 셀을 형성시켜 아크릴-실리콘계 복합충격보강제 라텍스를 제조한다.

<76> 상기 유화 그래프트 중합은 통상의 유화제, 또는 중합개시제가 사용될 수 있음은 물론이다.

<77> 이러한 셀 그래프트 중합은 염화비닐 수지와 상용성이 있는 메틸 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트 단량체를 고무성 코어의 표면에 그래프트 시켜서 고무성 코어를 감싸도록 하는 것으로, 특히 메틸 메타크릴레이트는 비교적 높은 유리전이온도를 가지고 있어서 최종

아크릴계 충격보강제의 응집특성을 향상시키는 역할을 하고, 염화비닐 수지의 매트릭스와 상용성이 우수하여 가공시 충격보강제 입자의 분산을 촉진시킨다.

<78> 이러한 셀은 셀 성분의 유리전이온도를 조절하기 위하여 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트, 또는 매트릭스(matrix)와의 상용성을 더욱 증가시키기 위하여 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴 성분의 보조 단량체를 추가적으로 사용할 수도 있다. 보조 단량체는 1 종 이상 선택하여 사용할 수도 있으며, 셀 단량체의 합 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부 내에서 혼합하여 사용할 수 있다.

<79> 본 발명의 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제가 최종 분말로 제조되기 위하여, 제조된 라텍스를 전해질 또는 유기산, 무기산으로 응집시킨 후, 여과, 및 건조하여 충격보강제 분말로 분리 수득할 수 있을 뿐만 아니라 분무 건조방법으로도 제조 되어 질수 있다. 응집 시 전해질은 염화칼슘과 황산 마그네슘 등의 무기물이 사용될 수 있는 것은 통상적인 아크릴계 충격보강제 라텍스의 응집 방법과 동일하다.

<80> 본 발명에서 제조한 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제의 분무 건조(spray dry)방법을 설명하면, 제조한 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 라텍스에 소듐 알킬 설페이트(Sodium alkyl sulphate) 용액을 투입한다. 분무 건조기(spray dryer)에 상기 라텍스를 일정 유속으로 주입하고 동시에 통풍구로 흐름 보조제(flow aid)를 분사한다. 분무 건조 시 챔버 입구(chamber inlet) 온도 135℃ 내지 225℃, 챔버 출구(chamber outlet) 온도 30℃ 내지 90℃, 로터리 회전속도 5000 rpm 내지 30000rpm의 운전조건으로 흐름 보조제(flow aid)를 동시에 혼입하여 분무 건조를 실시하였다. 상기 조건으로 흐름성이 우수하고 압축성이 없는 충격보강제 분말을 얻었다. 흐름 보조제로는 스테아린산 혹은 금속 스테아린산 표면 처리된 칼슘 카보네

이트, 클레이, 실리카, 티타늄 옥사이드, 및 유리전이 온도가 높은 메타크릴계 공중합체로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택할 수 있다.

- <81> 이와 같이 제조된 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 분말은 염화비닐계 수지에 첨가되면, 매트릭스 수지인 염화비닐 수지에 잘 분산되어 내충격성의 중요한 인자인 고무함량과 유리전이 온도, 입자크기 및 충격보강제 사이의 거리를 동시에 만족시키게 되어 우수한 내충격성, 내후성, 및 고광택성을 발현하게 된다.
- <82> 특히 PVC 사이딩(siding), PVC 윈도우 프로파일(window profile) 등과 같이 효율적인 가공 및 내충격성, 내후성이 모두 필요한 염화비닐계 수지를 사용하는 제품의 제조에 매우 유용하다. 본 발명의 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제의 염화비닐계 수지에 대한 첨가량은 염화비닐 수지 80 내지 99 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부가 가공 작업성, 내충격성, 내후성, 광택성 및 경제적인 면을 고려할 때 바람직하다.
- <83> 이하, 하기의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <84> [실시예 1] (Polyorganosiloxane 함량 10중량부)
- <85> (시이드 라텍스 제조)
- <86> 먼저 교반기와 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 4구 플라스크의 반응기를 준비하고 이온수(deionized water; DDI water) 48중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.04중량부, 및 포타슘퍼설파이트(Potassium persulfate) 0.025중량부를 투입하였다. 질소 분위기 하에서 상기 반응기 내부온도를 70℃까지 상승시켰다. 반응기가 70℃가 되었을 때 스티렌(Styrene; ST) 2.23중량부, 아크릴로니트릴(Acrylonitrile;

AN) 0.25중량부, 및 디비닐벤젠(Divinylbenzene; DVB) 0.02중량부를 일시에 투입하여 시이드 라텍스를 제조하였다.

<87> 제조된 시이드 라텍스의 중합 전환율은 99%, 입자직경이 평균 73nm, 총 고형분 함량 (total solid content; TSC)이 5중량%이었다.

<88> (아크릴계 고무성 코어 형성)

<89> 상기에서 제조한 시이드 라텍스에 부틸 아크릴레이트계 고무성 코어를 형성시키기 위하여 미리 제조한 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트 (Butylacrylate; BA) 71.96중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.54중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트 (Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.44중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설파이트(Potassium persulfate) 1.09중량부를 온도 70℃에서 4시간동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다. 단량체 프리에멀전과 포타슘퍼설파이트 (Potassium persulfate)의 투입이 끝난 후 온도 65℃에서 1시간 숙성시키고 아크릴계 고무성 코어 부분을 완성한다.

<90> (아크릴-실리콘계 복합 코어형성)

<91> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 도데실벤젠설포산(dodecyl benzene sulfonic acid; DBS) 0.10중량부, 옥타메틸시클로테트라실록산(Octamethylcyclotetrasiloxane; D4) 9.8 중량부, 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane; TEOS) 0.15중량부, γ-메타크릴올프로필디메톡시메틸실란(γ-Methacrylolpropyldimethoxymethylsilane; MADS) 0.05중량부를 투입하여 30분간 교반한다. 반응기 내부 온도 60℃에서 3시간동안 반응을 진행시킨 후 소디움카보네

이트(Sodium Carbonate) 0.05중량부 투입하여 pH 7.5로 중화한다. 중화가 완료되면 24시간 동안 실온 냉각하여 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다.

<92> (경성 셀의 형성)

<93> 셀 중합을 위하여 이온교환수 10중량부, 메틸 메타크릴레이트 15중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.04중량부, n-도데실 메르캡탄(n-dodecyl mercaptane; nDDM) 0.015중량부, tert-부틸 퍼옥시 라울레이트(tert-butylperoxylaurate; TBPL) 0.09 중량부를 함유하는 셀 단량체 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기 온도를 52℃로 상승시키고 디소디움 에틸렌 디아민테트라아세테이트(Disodiumethylenediaminetetraacetate; EDTA) 0.15중량부, 페로스 설페이트(Ferrous sulfate; FeS) 0.008중량부, 포름 알데히드 소디움 설펝시레이트(Formaldehyde sodium sulfoxylate; SFS) 0.225 중량부를 투입한다. 단량체 프리 에멀전을 같은 양으로 2등분하여 45분 간격으로 일시에 투입하여 반응을 진행시켰다. 최종 아크릴-실리콘계 복합 라텍스 입자 크기는 248nm이었으며 총 고형분 함량은 45중량%이었다.

<94> [실시에 2] (Polyorganosiloxane 함량 15중량부)

<95> 실시에 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 66.99중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.51중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.41중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 1.01중량부를 온도 70℃에서 4시간동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

- <96> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 도데실벤젠설포산(dodecyl benzene sulfonic acid; DBS) 0.15중량부, 옥타메틸시클로테트라실록산(Octamethylcyclotetrasiloxane; D4) 14.7 중량부, 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane; TEOS) 0.225중량부, γ -메타크릴올프로필디메톡시메틸실란(γ -Methacryloylpropyldimethoxymethylsilane; MADS) 0.075중량부를 투입하여 30분간 교반한다.
- <97> 반응기 내부온도 60℃에서 3시간동안 반응을 진행시킨 후 소듐카보네이트(Sodium Carbonate) 0.08중량부 투입하여 pH 7.5로 중화한다. 중화가 완료되면 24시간 동안 실온 냉각하여 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다. 경성 셀 중합은 실시예-1과 동일한 처방과 방법으로 반응을 진행시켰다. 최종 실리콘-아크릴계 복합 라텍스 입자 크기는 245nm이었으며 총 고형분 함량은 46중량%이었다.
- <98> [실시예 3] (Polyorganosiloxane 함량 20중량부)
- <99> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 62.03중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.47중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.38중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설파이트(Potassium persulfate) 0.94중량부를 온도 70℃에서 4시간 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.
- <100> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 도데실벤젠설포산(dodecyl benzene sulfonic acid; DBS) 0.20중량부, 옥타메틸시클로테트라실록산(Octamethylcyclotetrasiloxane; D4) 19.6중량부, 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane; TEOS) 0.30중량부, γ -메타크릴올프로필디메톡시메틸실란(γ -Methacryloylpropyldimethoxymethylsilane; MADS) 0.10중량부를 투입하

여 30분간 교반한다. 반응기 내부 온도 60℃에서 3시간동안 반응을 진행시킨 후 소디움카보네이트(Sodium Carbonate) 0.10중량부 투입하여 pH 7.5로 중화한다. 중화가 완료되면 24시간 동안 실온 냉각하여 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다. 경성 셀 중합은 실시예-1과 동일한 처방과 방법으로 반응을 진행시켰다. 최종 실리콘-아크릴계 복합 라텍스 입자 크기는 242nm이었으며 총 고형분 함량은 46중량%이었다.

<101> [실시예 4] (Polyorganosiloxane 함량 25중량부)

<102> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 57.07중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.43중량부, 소디움도데실벤젠설퍼네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.35중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 0.86중량부를 온도 70℃에서 4시간동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

<103> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 도데실벤젠설퍼산(dodecyl benzene sulfonic acid; DBS) 0.25중량부, 옥타메틸시클로테트라실록산(Octamethylcyclotetrasiloxane; D4) 24.5중량부, 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane; TEOS) 0.375중량부, γ-메타크릴올프로필디메톡시메틸실란(γ-Methacryloxypropyldimethoxymethylsilane; MADS) 0.125중량부를 투입하여 30분간 교반한다. 반응기 내부 온도 60℃에서 3시간동안 반응을 진행시킨 후 소디움카보네이트(Sodium Carbonate) 0.10중량부 투입하여 pH 7.5로 중화한다. 중화가 완료되면 24시간 동안 실온 냉각하여 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다. 경성 셀 중합은 실시예 1과 동일한 처방과 방법으로 반응을 진행시켰다. 최종 아크릴-실리콘계 복합 라텍스 입자 크기는 246nm이었으며 총 고형분 함량은 46중량%이었다.

<104> [비교예 1] 아크릴계 단독 충격보강제 제조

<105> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 81.88중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.62중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.50중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설파이트(Potassium persulfate) 1.24중량부를 온도 70℃에서 5시간동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

<106> 경성 셀 중합은 실시예-1과 동일한 처방과 방법으로 반응을 진행시켰다. 최종 아크릴계 단독 충격보강제 라텍스 입자 크기는 255nm이었으며 총 고형분 함량은 44중량%이었다.

<107> [비교예 2] 부타디엔계 충격보강제 제조

<108> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 부타디엔계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 35중량부, 스테아린산 칼륨염(potassium stearate) 0.10 중량부, 로진소프(Rosin soap) 0.20 중량부, 1급 알킬 메르캅탄 0.08중량부, 전해질 0.40 중량부, 포타슘퍼설파이트(potassium persulfate) 0.99 중량부를 고압반응기 내부에 투입한다. 반응기 내부 온도 72℃에서 부타디엔 모노머 82.5 중량부를 24시간 분할 투입하여 반응을 진행시켰다.

<109> 경성 셀 중합은 실시예-1과 동일한 처방과 방법으로 반응을 진행시켰다. 최종 부타디엔계 충격보강제 라텍스 입자 크기는 238nm이었으며 총 고형분 함량은 41중량%이었다.

<110> (충격보강제의 분말화)

- <111> 상기에서 제조된 충격보강제 라텍스에 이온교환수를 투입하여 중합 라텍스 고형분 함량을 10 중량%로 낮추고, 온도를 23 ℃로 냉각한 후, 이 희석 라텍스에 염화칼슘 용액(10 중량% 농도의 희석 용액)을 교반하면서 투입하여 중합체 입자들을 응집(Coagulation)시켜 응집 슬러리를 제조하였다.
- <112> 상기 응집 슬러리를 90 ℃까지 승온시키고, 20분 동안 숙성 시킨 후 냉각시켰다. 이를 이온 교환수로 2 내지 3 회 세척하여 잔류 모노머를 제거한 후, 이를 여과기를 사용하여 탈수시켰다.
- <113> 상기 탈수된 충격보강제를 유동층 건조기(fluidized bed dryer)에서 80℃에서 2 시간 동안 건조시켜 분말상태의 충격보강제 분말을 얻었다.
- <114> [실시에 5]
- <115> (염화비닐계 수지의 제조)
- <116> 폴리염화비닐 수지(PVC; LG화학 제조 LS-100, 중합도=1000) 100 중량부, 열 안정제(DLP) 4.0 중량부, 칼슘 스테아레이트(Ca-St) 0.9 중량부, 폴리에틸렌 왁스(PE Wax) 1.36 중량부, 가공조제 (LG화학 제조 PA-822A) 1.0 중량부, CaCO₃ 5.0중량부, TiO₂ 4.0 중량부를 상온에서 혼련기(Mixer)에 투입한 후, 1000 rpm으로 115 ℃까지 승온시키면서 혼련시켰다. 115 ℃에 도달하면 400 rpm으로 낮춘 후 40 ℃까지 냉각시켜 마스터 배치(master batch)를 제조하였다.
- <117> 상기 마스터배치에 충격보강제를 6 중량부를 첨가한 후, 2 롤 밀을 사용하여 190 ℃에서 7 분간 가공(milling)하여 0.6 mm 두께의 시트(sheet)를 제조하였다.
- <118> 이 시트를 150 x 200 mm크기로 자른 다음 가공(milling) 방향을 일정하게 하여 3 x 170 x 220 mm의 몰드(mold)에 적층하고, 190 ℃ 가열 프레스를 사용하여 8분간 예열(압력 0.5 Kg),

4 분간 압축(압력 10 Kgf), 3 분간 냉각(압력 10 Kgf)하여 3 mm 두께의 염화비닐계 수지 시트를 제조하였다.

<119> 아이조드(Izod) 충격강도를 측정하기 위하여 상기에서 제조된 시트를 ASTM D-256 규격에 따라 정교하게 절단하여 충격 시험편을 만든 후 아이조드(Izod)충격강도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<120> 내후성 테스트(test)는 상기의 방법으로 제조한 시편을 썬샤인-웨더-오미터(Sunshine-weather-Ometer)에 300시간 노출 시킨 후, 아이조드(Izod) 충격강도 값의 차와 황색도 차(ΔYI)를 측정하는 방법을 사용하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<121> 【표 1】

| 합량(중량부) | | 실시에 1 | 실시에 2 | 실시에 3 | 실시에 4 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 시이드 | St | 2.23 | | | | | |
| | AN | 0.25 | | | | | |
| | DVB | 0.02 | | | | | |
| 아크릴계 고무성 코어 | BA | 71.96 | 66.99 | 62.03 | 57.07 | 81.88 | - |
| | AMA | 0.54 | 0.51 | 0.47 | 0.43 | 0.62 | - |
| 부타디엔계 고무성 코어 | BD | - | - | - | - | - | 82.5 |
| 폴리올기노 실록산 | D4 | 9.8 | 14.7 | 19.6 | 24.5 | - | - |
| | TEOS | 0.15 | 0.23 | 0.30 | 0.38 | - | - |
| | MADS | 0.05 | 0.075 | 0.10 | 0.125 | - | - |
| 경성 셀 | MMA | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 아이조드(kgcm/cm) 0시간 노출 | 23℃ | 125 | 131 | 143 | 146 | 98 | 128 |
| | 0℃ | 48 | 53 | 70 | 78 | 29 | 37 |
| 아이조드(kgcm/cm) 300시간 노출 | 23℃ | 67 | 76 | 91 | 96 | 53 | 41 |
| | 0℃ | 30 | 31 | 46 | 58 | 20 | 15 |
| ΔYI 300시간 노출 | | 18 | 17 | 11 | 9 | 31 | 106 |

<122> 상기 실시예 1 ~ 4에서 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제가 염화비닐 수지에 첨가되는 경우 내 충격성과 내후성이 비교예 1의 아크릴 단독 충격보강제와 비교예 2의 부타디엔계 충격보강제보다 우수하였다.

<123> [실시예 6] (아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 총 함량 77.5중량부)

<124> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 66.99중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.51중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.41중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설파이트(Potassium persulfate) 1.01중량부를 온도 70℃에서 3시간 30분 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

<125> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 실시예-1과 동일한 처방과 방법으로 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다.

<126> 경성 셀 중합은 이온교환수 10중량부, 메틸 메타크릴레이트 20중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.05중량부, n-도데실메르캅탄(n-dodecyl mercaptane; nDDM) 0.02중량부, tert-부틸 퍼옥시 라울레이트(tert-butylperoxylaurate; TBPL) 0.12 중량부를 함유하는 셀 단량체 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기 온도를 52℃로 상승시키고 디소디움 에틸렌 디아민테트라아세테이트(Disodiummethylenediaminetetraacetate; EDTA) 0.20중량부, 페로스 설파이트(Ferrous sulfate; FeS) 0.01중량부, 포름 알데히드 소디움 설파옥시레이트(Formaldehyde sodium sulfoxylate; SFS) 0.30 중량부를 투입한다. 단량체 프리 에멀전을 같은 양으로 2등분하여 50분 간격으로 일시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

<127> [실시예 7] (아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 총 함량 85중량부)

- <128> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 74.44중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.56중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.45중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설파이트(Potassium persulfate) 1.13중량부를 온도 70℃에서 4시간 20분 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.
- <129> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 실시예-1과 동일한 처방과 방법으로 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다.
- <130> 경성 셀 중합은 이온교환수 10중량부, 메틸 메타크릴레이트 12.50중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.03중량부, n-도데실메르캡탄(n-dodecyl mercaptane; nDDM) 0.0125중량부, tert-부틸 퍼옥시 라울레이트(tert-butylperoxylaurate; TBPL) 0.075 중량부를 함유하는 셀 단량체 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기 온도를 52℃로 상승시키고 디소디움 에틸렌 디아민테트라아세테이트(Disodiummethylenediaminetetraacetate; EDTA) 0.125중량부, 페로스 설파이트(Ferrous sulfate; FeS) 0.0063중량부, 포름 알데히드 소디움 설파옥시레이트(Formaldehyde sodium sulfoxylate; SFS) 0.1875 중량부를 투입한다. 단량체 프리 에멀전을 같은 양으로 2등분하여 40분 간격으로 일시에 투입하여 반응을 진행시켰다.
- <131> [실시예 8] (아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 총 함량 87.5중량부)
- <132> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 76.92중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.58중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트

(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.47중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 1.16중량부를 온도 70℃에서 4시간 30분 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

<133> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 실시예-1과 동일한 처방과 방법으로 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다.

<134> 경성 셀 중합은 이온교환수 10중량부, 메틸 메타크릴레이트 10중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.03중량부, n-도데실메르캅탄(n-dodecyl mercaptane; nDDM) 0.01중량부, tert-부틸 퍼옥시 라울레이트(tert-butylperoxylaurate; TBPL) 0.06 중량부를 함유하는 셀 단량체 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기 온도를 52℃로 상승시키고 디소디움 에틸렌 디아민테트라아세테이트(Disodiumethylenediaminetetraacetate; EDTA) 0.10중량부, 페로스 설페이트(Ferrous sulfate; FeS) 0.005중량부, 포름 알데히드 소디움 설펙시레이트(Formaldehyde sodium sulfoxylate; SFS) 0.150 중량부를 투입한다. 단량체 프리 에멀전을 같은 양으로 2등분하여 40분 간격으로 일시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

<135> [실시예 9] (아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 총 함량 90중량부)

<136> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 79.40중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.60중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.48중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 1.20중량부를 온도 70℃에서 4시간 45분 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

- <137> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 실시예-1과 동일한 처방과 방법으로 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다.
- <138> 경성 셀 중합은 이온교환수 10중량부, 메틸 메타크릴레이트 7.50중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.02중량부, n-도데실메르캅탄(n-dodecyl mercaptane; nDDM) 0.0075중량부, tert-부틸 퍼옥시 라울레이트(tert-butylperoxylaurate; TBPL) 0.045중량부를 함유하는 셀 단량체 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기 온도를 52℃로 상승시키고 디소디움 에틸렌 디아민테트라아세테이트(Disodiummethylenediaminetetraacetate; EDTA) 0.075중량부, 페로스 설페이트(Ferrous sulfate; FeS) 0.0038중량부, 포름 알데히드 소디움 설펝시레이트(Formaldehyde sodium sulfoxylate; SFS) 0.1125중량부를 투입한다. 단량체 프리 에멀전을 같은 양으로 2등분하여 40분 간격으로 일시에 투입하여 반응을 진행시켰다.
- <139> [비교예 3] (아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 총 함량 47.5중량부)
- <140> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 37.22중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.28중량부, 소디움도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.23중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 0.56중량부를 온도 70℃에서 3시간 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.
- <141> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 실시예 1과 동일한 처방과 방법으로 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다.

- <142> 경성 셀 중합은 이온교환수 10중량부, 메틸 메타크릴레이트 50중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.13중량부, n-도데실메르캡탄(n-dodecyl mercaptane; nDDM) 0.05중량부, tert-부틸 퍼옥시 라울레이트(tert-butylperoxylaurate; TBPL) 0.30중량부를 함유하는 셀 단량체 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기 온도를 52℃로 상승시키고 디소듐 에틸렌 디아민테트라아세테이트(Disodiummethylenediaminetetraacetate; EDTA) 0.50중량부, 페로스 설페이트(Ferrous sulfate; FeS) 0.025중량부, 포름 알데히드 소듐 설펙시레이트(Formaldehyde sodium sulfoxylate; SFS) 0.75중량부를 투입한다. 단량체 프리 에멀전을 같은 양으로 2등분하여 80분 간격으로 일시에 투입하여 반응을 진행시켰다.
- <143> [비교예 4] (아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 총 함량 57.5중량부)
- <144> 실시예 1과 같은 방법으로 제조한 시이드 라텍스에 아크릴계 고무성 코어 제조 시 이온수(deionized water; DDI water) 20중량부, 부틸 아크릴레이트(Butylacrylate; BA) 47.14중량부, 아릴 메타크릴레이트(Allylmethacrylate; AMA) 0.36중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.29중량부를 함유한 단량체 프리 에멀전과 별도의 포타슘퍼설페이트(Potassium persulfate) 0.71중량부를 온도 70℃에서 2시간 40분 동안 동시에 투입하여 반응을 진행시켰다.
- <145> 상기에서 제조한 아크릴계 고무성 코어 중합분에 실시예 1과 동일한 처방과 방법으로 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어를 제조하였다.
- <146> 경성 셀 중합은 이온교환수 10중량부, 메틸 메타크릴레이트 40중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트(Sodium dodecyl benzene sulfonate; SDBS) 0.10중량부, n-도데실메르캡탄(n-dodecyl mercaptane; nDDM) 0.040중량부, tert-부틸 퍼옥시 라울레이트

(tert-butylperoxylaurate; TBPL) 0.24중량부를 함유하는 셀 단량체 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기 온도를 52℃로 상승시키고 디소듐 에틸렌 디아민테트라아세테이트 (Disodiummethylenediaminetetraacetate; EDTA) 0.40중량부, 페로스 설페이트(Ferrous sulfate; FeS) 0.020중량부, 포름 알데히드 소듐 설펝시레이트(Formaldehyde sodium sulfoxylate; SFS) 0.60중량부를 투입한다. 단량체 프리 에멀전을 같은 양으로 2등분하여 60분 간격으로 일시에 투입하여 반응을 진행시켰다.

<147> [실시에 10] 분무건조(Spray Drying)에 의한 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 입자 분리

<148> 상기 실시에 6, 7, 8 및 9와 비교예 3 및 4에서 제조된 충격보강제 라텍스에 소듐 알킬 설페이트(Sodium alkyl sulphate) 용액을 투입한다. 분무 건조기(spray dryer)에 상기 라텍스를 feed rate 100 liter/hr로 주입하고 동시에 통풍구로 흐름 보조제(flow aid)로서 스테아린산 표면 처리된 칼슘 카보네이트를 분사한다. 분무 건조 시 chamber inlet 온도 155℃, outlet 온도 55℃, 로터리 회전속도 20000 rpm의 운전 조건으로 실시하였다. 위 조건으로 흐름성이 우수하고 압축성이 없는 충격보강제 분말을 얻었다.

<149> 제조된 충격보강제 분말은 분말 특성을 파악하기 위하여 벌크 밀도(bulk density), 압축성(compaction) 및 분말 흐름성을 시험하였다.

<150> 벌크 밀도는 100 cc컵 내의 분말 중량그램(g)을 100으로 나누어 결정하여 g/cc로 밀도를 나타내었다. 분말 압축성은 컵 내에 30 g의 충격보강제 분말을 넣고 3 분간 3.5 kg의 중량으로 탭핑(tapping)한 후, 18 메쉬(mesh) 스크린에 놓고 100 초간 진동시켜서 스크린상에 남아 있는 중량과 초기중량의 비율(%)로 구하였다. 분말 흐름성은 ASTM D-1895의 편벨 흐름 시험

(funnel flow test)으로 측정하였다. 상기의 방법으로 측정된 결과들을 하기 표 2에 나타내었다.

<151> 【표 2】

| 합량(중량부) | | 비교예 3 | 비교예 4 | 실시예 6 | 실시예 7 | 실시예 8 | 실시예 9 |
|-----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 시이드 | St | 2.23 | | | | | |
| | An | 0.25 | | | | | |
| | DVB | 0.02 | | | | | |
| 아크릴계 고무성 코어 | BA | 37.22 | 47.14 | 66.99 | 74.44 | 76.92 | 79.40 |
| | AMA | 0.28 | 0.36 | 0.51 | 0.56 | 0.58 | 0.60 |
| 폴리올가노실록산 | D4 | 9.8 | | | | | |
| | TEOS | 0.15 | | | | | |
| | MADS | 0.05 | | | | | |
| 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 합량 | | 47.5 | 57.5 | 77.5 | 85 | 87.5 | 90 |
| 경성 셀 | MMA | 50 | 40 | 20 | 12.5 | 10 | 7.5 |
| 벌크 밀도(g/cc) | | 0.51 | 0.50 | 0.48 | 0.50 | 0.49 | 0.48 |
| 압축성(%) | | 16 | 18 | 9 | 8 | 10 | 12 |
| 분말 흐름성(sec) | | 28 | 24 | 16 | 15 | 18 | 19 |
| 아이조드 충격강도(kgcm/cm) | 23℃ | 75 | 89 | 115 | 129 | 132 | 133 |
| | 0℃ | 19 | 23 | 44 | 49 | 48 | 54 |

<152> 표 2에서 비교예 3~4와 같이 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어의 합량이 60 중량부 보다 낮은 경우 내 충격성이 저조하였다.

<153> [실시예 11 ~ 15] 및 [비교예 5 ~ 6]

<154> 실시예 2와 동일한 처방과 방법으로 시이드와 아크릴계 고무성 코어를 제조하였다. 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 제조 시의 Polyorganosiloxane의 처방상 그래프트 결합제(graft-linking agent)인 γ -메타크릴올프로필디메톡시메틸실란(γ -Methacrylolpropyldimethoxymethylsilane; MADS)의 함량을 달리하여 중합하였다.

<155> 경성 셀 중합은 실시예 2과 동일한 처방과 방법으로 반응을 진행하여, 최종 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 입자 분산물을 제조하였다.

<156> (줄-겔 분리)

<157> 상기 실시예와 비교예에서 제조한 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제를 입자로 분리 건조하여, 실온에서 톨루엔에 담가 24 시간 동안 팽윤 시킨 후, 이를 0℃, 12000 rpm에서 120분 간 원심 분리시켜 톨루엔 불용분 겔과 톨루엔 용해분 졸을 취하여 열풍건조기에서 건조시켜서 다음 식으로부터 값을 구하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<158> 겔(Gel) 함량 % = (건조 겔의 중량 / 충격보강제의 총 중량) × 100

<159> 팽윤지수(Swell Index) = 톨루엔 팽윤 겔의 중량 / 건조 겔의 중량

<160> 그라프트(Graft) 효율 % = (그래프트된 모노머의 총 중량 / 셀 모노머의 총 중량) × 100

<161> (Gloss 측정)

<162> 실시예 5의 방법으로 제조한 시편을 ASTM D-523-62T에 준하여 유리(glass) 표면 광택을 100%으로 간주한 상대 표면 광택 값(%)을 구하였다.

<163>

【표 3】

| 합량(중량부) | | 비교예 5 | 비교예 6 | 실시에 11 | 실시에 12 | 실시에 13 | 실시에 14 | 실시에 15 |
|--------------------|------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|
| 시이트 | St | 2.23 | | | | | | |
| | AN | 0.25 | | | | | | |
| | DVB | 0.02 | | | | | | |
| 아크릴계 고무성 코어 | BA | 66.99 | | | | | | |
| | AMA | 0.51 | | | | | | |
| 폴리올가노실록산 | D4 | 14.775 | 14.7525 | 14.715 | 14.6625 | 14.625 | 14.475 | 14.325 |
| | TEOS | 0.225 | 0.225 | 0.225 | 0.225 | 0.225 | 0.225 | 0.225 |
| | MADS | 0 | 0.0225 | 0.06 | 0.1125 | 0.150 | 0.30 | 0.45 |
| 경성 셀 | MMA | 15 | | | | | | |
| 젤 함량% | | 84.6 | 86.3 | 88.2 | 89.6 | 89.1 | 89.4 | 89.3 |
| 팽윤지수 | | 6.2 | 6.7 | 6.5 | 6.5 | 6.4 | 6.3 | 6.5 |
| 그래프트 효율 % | | 14 | 25 | 39 | 47 | 44 | 46 | 45 |
| 글로스(Gloss) % | | 16 | 24.7 | 41 | 48 | 53 | 58 | 62.5 |
| 아이쵸드 충격강도(kgcm/cm) | 23℃ | 108 | 115 | 129 | 137 | 135 | 136 | 135 |
| | 0℃ | 32 | 38 | 48 | 58 | 56 | 54 | 55 |

<164> 표 3에서 유기 실란계 그래프트 결합제의 함량이 0.25중량부(실리콘계 고무성 코어 중량부 기준)보다 적은 경우 비교예 5 ~6 처럼 그래프올이 충분하지 못하여 광택 및 내 충격성이 떨어졌다.

<165> [실시에 16 ~ 19]

<166> 실시에 12과 동일한 처방과 방법으로 시이트와 아크릴계 고무성 코어를 제조하였다. 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 제조 시의 유기 실록산 고분자(Polyorganosiloxane)의 처방상 그래프트-결합제(graft-linking agent)의 함량을 0.1125중량부로 고정하고 γ -메타크릴올프로필디메톡시메틸실란(γ -Methacrylolpropyldimethoxymethylsilane; MADS)의 다른 그래프트-결합제(graft-linking agent)를 사용하여 중합하였다.

<167> 경성 셀 중합은 실시에 11과 동일한 처방과 방법으로 반응을 진행하여 최종 실리콘-아크릴계 복합 충격보강제 입자 분산물을 제조하였다.

<168> 【표 4】

| 합량(중량부) | | 실시예 16 | 실시예 17 | 실시예 18 | 실시예 19 |
|--------------------|----------|---------|---------|---------|---------|
| 시이드 | St | 2.23 | | | |
| | AN | 0.25 | | | |
| | DVB | 0.02 | | | |
| 아크릴계 고무성 코어 | BA | 66.99 | | | |
| | AMA | 0.51 | | | |
| 폴리올가노 실록산 | D4 | 14.6625 | 14.6625 | 14.6625 | 14.6625 |
| | TEOS | 0.225 | 0.225 | 0.225 | 0.225 |
| | 1. MATS | 0.1125 | - | - | - |
| | 2. MPrDS | - | 0.1125 | - | - |
| | 3. MPrTS | - | - | 0.1125 | - |
| | 4. VD4 | - | - | - | 0.1125 |
| 경성 셀 | MMA | 15 | | | |
| 젤 함량 % | | 89.3 | 89 | 88.5 | 87.9 |
| 팽윤지수 | | 6.2 | 5.9 | 5.8 | 6.1 |
| 그래프트 효율 % | | 45 | 44 | 41 | 38 |
| 글로스(gloss) % | | 47 | 44 | 41 | 40 |
| 아이조드 충격강도(kgcm/cm) | 23℃ | 134 | 135 | 132 | 129 |
| | 0℃ | 56 | 52 | 53 | 51 |

<169> 참고) 그라프트-결합제(graft-linking agent) 종류

<170> 1. MATS; γ -Methacryloylpropyltrimethoxysilane

<171> 2. MPrDS; Mercaptopropyltrimethoxymethylsilane

<172> 3. MPrTS; Mercaptopropyltrimethoxysilane

<173> 4. VD4; Tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane

<174> 표 4에서 종류가 다른 그라프트-결합제를 사용하여도 모두 내 충격성과 광택성이 우수하였다.

<175> [실시예 20 ~ 27] 및 [비교예 7 ~ 10]

<176> 실시예 8과 동일한 처방과 방법으로 시이드와 아크릴계 고무성 코어를 제조하였다. 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 제조 시 환상 유기 실록산 전구체(cyclic organosiloxane

precursor)의 종류와 유기 실란계 가교제(organosilane cross-linking agent)의 종류를 변화시켜 중합을 실시하였다.

<177> 경성 셀 중합은 실시예 8과 동일한 처방과 방법으로 반응을 진행하여 최종 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 입자 분산물을 제조하였다.

<178> 【표 5】

| 합량(중량부) | | 실시예 8 | 실시예 20 | 실시예 21 | 실시예 22 | 실시예 23 | 실시예 24 | 실시예 25 | 실시예 26 | 실시예 27 | 비교예 7 | 비교예 8 | 비교예 9 | 비교예 10 |
|---------------------|---------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|
| 시아이드 | ST | 2.23 | | | | | | | | | | | | |
| | AN | 0.25 | | | | | | | | | | | | |
| | DVB | 0.02 | | | | | | | | | | | | |
| 아크릴계 고무성코어 | BA | 76.92 | | | | | | | | | | | | |
| | AMA | 0.58 | | | | | | | | | | | | |
| 폴리올가노실록산 | 1.D4 | 9.80 | 9.80 | 9.80 | | | 4.90 | | 4.90 | 8.82 | 10 | | | |
| | 2.D5 | | | | 9.80 | | 4.90 | 4.90 | | | | | | |
| | 3.D6 | | | | | 9.80 | | 4.90 | 4.90 | | | | | |
| | 4.PD4 | | | | | | | | | 0.98 | | | | |
| | 5.TMOS | | 0.15 | | | | | | | | | 10 | | |
| | 6.TEOS | 0.15 | | | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | | | 10 | |
| | 7.TEMOS | | | 0.15 | | | | | | | | | | 10 |
| | MADS | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | - | - | - | - |
| 경성셀 | MMA | 10 | | | | | | | | | | | | |
| 겔 함량 % | | 92.1 | 92.2 | 92.3 | 92.5 | 92.4 | 92.3 | 92.8 | 92.7 | 93 | 90.4 | 89.9 | 90.1 | 90.5 |
| 팽윤지수 | | 6.3 | 6.1 | 6.4 | 6.4 | 6.7 | 6.4 | 6.5 | 6.3 | 6.6 | 7.7 | 3.7 | 4.1 | 4.3 |
| 그래프트 효율 % | | 46 | 47 | 48 | 50 | 49 | 48 | 53 | 52 | 55 | 29 | 24 | 26 | 30 |
| 아이조드 충격강도 (kgcm/cm) | 23℃ | 132 | 128 | 136 | 133 | 134 | 132 | 135 | 131 | 138 | 102 | 87 | 97 | 96 |
| | 0℃ | 52 | 48 | 57 | 53 | 54 | 56 | 55 | 53 | 60 | 39 | 29 | 31 | 35 |

<179> 참고)

<180> <사이클릭 올가노실록산 전구체(cyclic organosiloxane precursor) 종류>

<181> 1. D4; Octamethylcyclotetrasiloxane

<182> 2. D5; Decamethylcyclopentasiloxane

<183> 3. D6; Dodecamethylcyclohexasiloxane

<184> 4. PD4; Tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxane

<185> <유기실란(organosilane)계 가교제(cross-linking agent) 종류>

<186> 5. TMOS; Tetramethoxysilane

<187> 6. TEOS; Tetraethoxysilane

<188> 7. TEMS; Triethoxymethylsilane

<189> 표 5의 실시예 20 ~ 27에서 종류가 다른 환상 유기 실록산 전구체와 혼합물, 다른 종류의 유기 실란계 가교제를 사용하여도 모두 내 충격성이 우수하였다. 비교예 7 ~ 10에서 환상 유기 실록산 전구체와 유기 실란계 가교제를 각각 단독으로 사용하는 경우 내 충격성이 떨어졌다.

【발명의 효과】

<190> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 및 그 제조방법은 열가소성 수지, 특히 염화비닐 수지에 대하여 탁월한 내충격성과 내후성, 고광택 특성을 부여하는 효과가 있는 유용한 발명인 것이다.

<191> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

아크릴-실리콘계 복합 충격보강제에 있어서,

비닐계 단량체와 친수성 단량체의 공중합체로 이루어진 시이드(seed) 0.01 내지 10중량부;

아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 60 내지 94중량부; 및

알킬 메타크릴레이트를 포함하는 셀 6 내지 40중량부;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 시이드는

비닐계 단량체 65 내지 99 중량부;

친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및

가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

상기 비닐계 단량체는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 및 3,4-디클로로 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 4】

제 2 항에 있어서,

상기 친수성 단량체는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 히드록실 메틸 메타크릴레이트, 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어는

아크릴계 고무성 코어 55 내지 97.5 중량부; 및

실리콘계 고무성 코어 2.5 내지 45 중량부;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 아크릴계 고무성 코어는

알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 97.0 내지 99.9 중량부; 및

가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트가 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 8】

제 5 항에 있어서,

상기 실리콘계 고무성 코어는

3 내지 7원 환을 함유하는 환상 유기 실록산 90 내지 99.65 중량부;

1 개 내지 4개의 알콕시 관능기를 함유하는 유기 실란계 가교제 0.1 내지 5중량부; 및

1 내지 3개의 알콕시 관능기와 라디칼 중합이 용이한 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 메르캅탄과 0개 내지 2개의 알킬기를 가지는 유기 실란계 그래프트 결합제 0.25 내지 5 중량부;

를 포함하여 이루어짐을 짐을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서,

상기 환상 유기 실록산은 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로헵타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트

라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 및 옥타페닐시클로테트라실록산으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 10】

제 8 항에 있어서,

상기 유기 실란계 가교제는 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라노르말프로폭시실란, 및 테트라부톡시실란으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 11】

제 2 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 가교제 단량체가 디비닐 벤젠, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서,

상기 알킬 메타크릴레이트가 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 13】

제 1 항에 있어서,

상기 셀은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 보조 단량체를 셀의 단량체 합 100 중량부 기준으로 0.1 내지 20 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 14】

제 1 항에 있어서,

상기 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어의 유리전이 온도가 $-120^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 15】

제 1 항에 있어서,

상기 아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어는 연속상인 아크릴계 고무성 코어의 내부와 표면에 불연속 유기 실리콘계 고무상이 국부적으로 분산된 모폴로지(morphology)를 갖는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제.

【청구항 16】

a) 비닐계 단량체 65 내지 99.0 중량부; 친수성 단량체 0.5 내지 30 중량부; 및 가교제 단량체 0.5 내지 5 중량부;로 이루어지는 시이드 0.01 내지 10 중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)를 함유하는 유화액을 유화중합으로 가교반응시켜 시이드 라텍스를 제조하는 단계;

b) 상기 사이드 라텍스에 알킬기의 탄소수가 1 내지 8 인 알킬 아크릴레이트 97.0 내지 99.9 중량부; 및 가교제 단량체 0.1 내지 3.0 중량부;로 이루어지는 아크릴계 고무성 코어 55 내지 97.5 중량부(아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 중량 기준) 를 포함하는 유화액을 가하고 유화중합하여 아크릴계 고무성 코어 라텍스를 제조하고;

상기 아크릴계 고무성 코어 라텍스에 3 내지 7원 환을 함유하는 환상 유기 실록산 90 내지 99.65 중량부; 1개 내지 4개의 알콕시 관능기를 함유하는 유기 실란계 가교제 0.1 내지 5중량부; 및 1 내지 3개의 알콕시 관능기와 라디칼 중합이 용이한 알킬 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트, 메르캅탄과 0개 내지 2개의 알킬기를 가지는 유기 실란계 그래프트 결합제 0.25 내지 5 중량부;로 이루어지는 실리콘계 고무성 코어 전구체를 제조하고; 그리고

상기 실리콘계 고무성 코어 전구체 2.5 내지 45 중량부(아크릴-실리콘계 복합 고무성 코어 중량 기준)를 팽윤시키고, 반응온도 60 내지 100℃에서 산 촉매 하에 축합반응하여 아크릴-실리콘계 고무성 코어 라텍스를 제조하는 단계; 및

c) 상기 아크릴-실리콘계 고무성 코어 라텍스 60 내지 94 중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)에 알킬기의 탄소수가 1 내지 4 인 알킬 메타크릴레이트 6 내지 40중량부(충격보강제 단량체 중량 기준)를 포함하는 유화액을 가하고, 유화 그래프트 중합하여 고무성 코어의 외부에 경성 셀을 형성시켜 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 라텍스를 제조하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 제조방법.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서,

상기 c)단계에서 얻은 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 라텍스를 0 내지 100 ℃의 온도에서 전해질, 유기산, 또는 무기산으로 응집시킨 후, 여과, 및 건조하여 충격보강제 분말을 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 제조방법.

【청구항 18】

제 16 항에 있어서,

상기 c)단계에서 얻은 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 라텍스에 소듐 알킬 설페이트(Sodium alkyl sulphate) 용액을 투입하고, 분무 건조기(spray dryer)의 챔버 입구(chamber inlet) 온도 135℃ 내지 225℃, 챔버 출구(chamber outlet) 온도 30℃ 내지 90℃에서, 로터리 회전속도를 5000 rpm 내지 30000rpm으로 하는 운전조건하고, 흐름 보조제(flow aid)를 동시에 혼입하여 분무 건조하여 충격보강제 분말을 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 제조방법.

【청구항 19】

제 18 항에 있어서,

상기 흐름 보조제는 스테아린산 또는 금속 스테아린산 표면 코팅 된 칼슘 카보네이트, 클레이, 실리카, 티타늄 옥사이드, 및 메타크릴계 공중합체로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 제조방법.

【청구항 20】

염화비닐계 수지에 있어서,

염화비닐 수지 80 내지 99 중량부; 및

제 1 항의 아크릴-실리콘계 복합 충격보강제 1 내지 20 중량부;
를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 수지.